

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТЕ АН-31

© 2017 г. **О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев**

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 30.04.16 г., доработана 10.07.16 г., подписана в печать 18.10.16 г.

Изучена сорбция алюминия и галлия в виде гидроксокомплексов на слабоосновном анионите АН-31 при температуре 298 К из модельных растворов. На основе экспериментальных данных определены формы сорбирующихся ионов твердой фазой анионита. В слое Штерна–Гельмгольца проходит сорбция пентагидроксоалюминат- и пентагидроксогаллат-ионов. Рассчитаны значения кажущихся констант и энергий Гиббса ионообменных равновесий. Полученные значения полной обменной емкости галлат-ионов 55–58 г/кг в статических условиях обуславливают использование анионообменной смолы АН-31 в процессе концентрирования ионов галлия из щелочных алюминатных растворов.

Ключевые слова: глиноземное производство, щелочные алюминатные растворы, галлат-ионы, алюминат-ионы, слабоосновные аниониты, сорбция, формы сорбирующихся ионов.

Черемисина О.В. — докт. техн. наук, зав. кафедрой общей и физической химии Санкт-Петербургского горного университета (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Пonomareva М.А. — канд. хим. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: ponomareva@spmi.ru.

Сагдиев В.Н. — аспирант той же кафедры. E-mail: 2v0ald2i8m9@gmail.com.

Для цитирования: Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 56–64.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64.

Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N.

Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin

The paper studies sorption of aluminum and gallium in the form of hydroxocomplexes on the AN-31 weak-basic anion-exchange resin at a temperature of 298 K from standardized test solutions. On the basis of experimental data the paper determines forms of ions sorbed by the solid phase of the anion-exchange resin. Sorption of pentahydroxoaluminate and pentahydroxogallate ions occurs in the Stern-Helmholtz layer. The paper calculates values of apparent constants and Gibbs energies of ion-exchange equilibrium. The obtained values for the full exchange capacity of gallate ions equal to 55–58 g/kg under static conditions cause the use of the AN-31 anion-exchange resin in the concentration of gallium ions from alkaline aluminate solutions.

Keywords: alumina production, alkaline aluminate solutions, gallate ions, aluminate ions, weak-basic anion-exchange resins, sorption, forms of sorbed ions.

Cheremisina O.V. — Dr. Sci. (Tech.), head of the Department of general and physical chemistry (GPC), Saint-Petersburg Mining University (SPMU) (199106, Russia, Saint-Petersburg, Vasil'evskii island, 21 line, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Ponomareva M.A. — Cand. Sci. (Chem.), assistant of the Department of GPC, SPMU. E-mail: mashulka-05@mail.ru.

Sagdiev V.N. — graduate student of the Department of GPC, SPMU. E-mail: 2v0ald2i8m9@gmail.com.

Citation: Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin // Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2017. No. 3. P. 56–64.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов извлечения и концентрирования галлия, а также его очистки от сопутствующих компонентов может стать ионный обмен [1–3]. Исходным сырьем для промышленного извлечения галлия являются щелочные алюминатные растворы, получаемые при

переработке бокситов по способу Байера. Содержание галлия в промышленных растворах, используемых в качестве оборотных, достигает 0,2–0,3 г/л при концентрациях Na_2O и Al_2O_3 соответственно 200–300 и 100–120 г/л, в промывных водах — 0,02–0,04 г/л (Na_2O — 30 г/л, Al_2O_3 — 10 г/л) [4]. В ус-

ловиях глиноземного производства галлий вместе с алюминием переходит в раствор в виде галлата натрия, однако такие растворы в основной массе содержат алюминат натрия и небольшие количества галлата натрия [5, 6].

В сферу ионного обмена могут включаться процессы, сопровождающиеся изменением заряда обменивающихся ионов. Ввиду того, что процесс ионного обмена галлия из алюминатных растворов недостаточно детально освещен в литературе, представляло интерес выяснить поведение галлия в этом процессе с использованием слабоосновных ионообменных смол.

Целью настоящей работы являлось установление форм сорбируемых ионов галлия и алюминия твердой фазой анионита путем термодинамических расчетов, проведенных на основании экспериментальных исследований, и определение термодинамических функций, характеризующих избирательность ионного обмена.

На основании криоскопических исследований, результатов спектроскопии комбинационного рассеяния, определенных значений коэффициентов диффузии выявлено, что в щелочной области существует только один вид галлат-иона, соответствующий форме $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ или сольватированной форме $[\text{Ga}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ подобно алюминат-иону [7–11].

Наибольшей сорбционной емкостью по галлию обладают аниониты АВ-16 и АН-31 [12]. Анионит АВ-16 относится к числу полифункциональных высокоосновных анионитов конденсационного типа, анионит АН-31 представляет собой высокомолекулярное полимерное соединение трехмерной гелевой структуры. Слабоосновный анионит АН-31, содержащий в качестве активной функциональной группы вторичные и третичные алифатические аминогруппы, должен обмениваться ионами лишь при $\text{pH} < 7$. Проникая в фазу смолы, ионы металла создают такие условия, при которых возможна диссоциация координационно связанной воды, однако высокую сорбционную емкость по галлию и алюминию из высокощелочных растворов сложно объяснить простым уравнением ионного обмена.

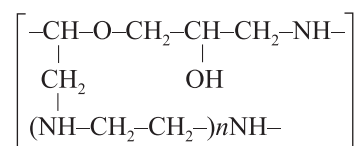
В работе [12] отмечена сверхэквивалентная сорбция анионитом АН-31 меди, алюминия, галлия и свинца из щелочных растворов, которую устойчиво наблюдали только при длительности 24 ч термостатирования. Авторы создали специальные условия для существования необменного поглощения

ионов и высказали вероятность образования полимеризованных форм гидроксокомплексов галлия и алюминия в твердой фазе ионита, образование которых возможно только в случае взаимодействия групп анионита с гидроксоформами металлов. Однако сверхэквивалентная сорбция возникает в системе после завершения ионного обмена, и эффективность применения ионообменных колонн в технологическом процессе зависит от параметров ионообменного равновесия и скорости движения раствора. Поэтому в литературе значение полной обменной емкости (ПОЕ) по галлию из щелочных растворов в процессе ионного обмена составляет $\sim 40 \div 5$ мг/г [4, 12].

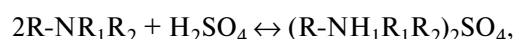
Существенную роль в ионообменном процессе играет электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в большей степени, чем во внешнем растворе, что обусловлено меньшей степенью гидратации ионов в концентрированном растворе фазы ионита, меньшим средним расстоянием между ионами и более низкой диэлектрической проницаемостью [2, 13]. Все перечисленные факторы могут приводить к изменению формы сорбирующихся ионов в процессе ионного обмена.

Методика эксперимента

Было проведено исследование сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов в виде анионных гидроксокомплексов с использованием слабоосновного анионита АН-31, который имеет следующую структурную формулу:

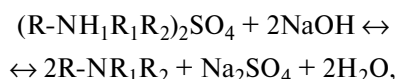


Полная статическая обменная емкость составляет не менее $2,6$ мэкв/см³, динамическая обменная емкость — не менее $1,28$ мэкв/см³ [14]. Перед экспериментом анионит переводили в OH^- -форму согласно методике [15]. При обработке слабоосновного анионита кислотой происходит сорбция молекул кислоты:



где $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2$.

При дальнейшей обработке анионита щелочью протекает процесс с возвратом анионита в форму свободного основания:



которую можно условно представить в виде $R_3N \cdot H_2O_{(s)}$.

Сорбцию индивидуальных анионных комплексов в статических условиях проводили из модельных растворов с содержанием алюминия от 0,0124 до 0,4337 моль/кг и галлия от 0,0023 до 0,3081 моль/кг в течение 4–5 ч. После достижения равновесия концентрация ионов металлов не изменялась во времени. Сорбцию гидроксогаллат-ионов осуществляли как в присутствии 0,1 моль/кг алюминия, так и в отсутствие такового в щелочных растворах NaOH концентрацией 1,25–1,30 моль/л.

Величину сорбции гидроксоалюминат- и гидроксогаллат-ионов определяли в статических условиях при температуре 298 К, соотношении фаз Т : Ж = 10 и постоянной ионной силе 1,25–1,30 моль/кг (NaOH) методом переменных концентраций с использованием термостатированного перемешивающего устройства «Gesellschaft für Labortechnik mbHD-30938 Burgwedel» (Германия). Содержание галлия и алюминия в исходных и равновесных растворах измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра «PANanalytical Epsilon3» (Нидерланды) и спектрофотометрическими методами с ксиленоловым оранжевым и эриохромцианином R [16]. Достоверность значений равновесных концентраций ионов галлия и алюминия в растворах подтверждена сходимостью результатов указанных методов анализа.

Результаты и их обсуждение

Значения исходных (C_0) и равновесных (C_∞) концентраций ионов алюминия и галлия в исследуемом растворе, величины сорбции (Γ), среднеионные коэффициенты активности (γ) соответствующих соединений приведены в табл. 1. В силу основной зависимости величин γ от заряда ионов и ионной силы раствора и слабой зависимости от индивидуальной природы аниона значения γ определяли исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных [17].

Изотермы сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов на анионите АН-31 представлены на рис. 1, причем выпуклая форма изотермы характеризует преимущественное поглощение

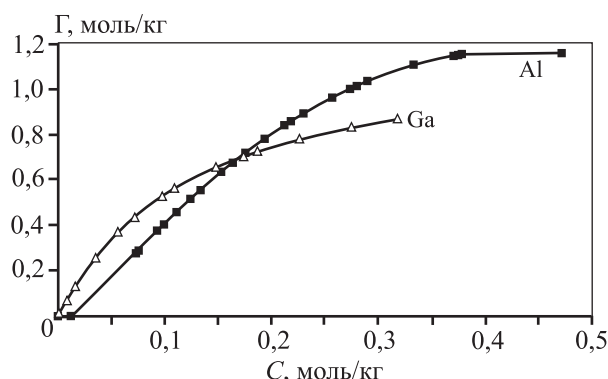
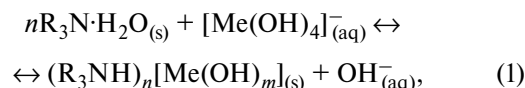


Рис. 1. Изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов и гидроксоалюминат-ионов на анионите АН-31 в ОН-форме

анионитом галлат-ионов по сравнению с алюминатами.

Известно, что в анионите может происходить аномально сильное образование ионных пар между функциональными группами и большими отрицательно заряженными противоионами под влиянием электростатического поля матрицы анионита [18]. Поэтому вполне вероятно, что процесс сорбции в щелочных растворах протекает с изменением формы сорбируемого иона по следующему механизму:



где $m = n + 3$.

Представленный механизм сорбции галлат-ионов согласуется с механизмом доннановской эксклюзии, согласно которому концентрация гидроксида натрия во внутреннем растворе фазы ионообменной смолы меньше, чем во внешнем растворе, и при переходе в фазу ионообменника галлат-ион попадает в условия пониженной концентрации NaOH. Это должно способствовать протонированию галлат-ионов и их сорбции анионитом.

Авторы настоящей работы рассмотрели образование всех возможных анионных форм галлия и алюминия: $[Me(OH)_4]_{(s)}^-$, $[Me(OH)_5]_{(s)}^{2-}$, $[Me(OH)_6]_{(s)}^{3-}$ — в слое Штерна—Гельмгольца твердой фазы анионита, учитывая, что в щелочных растворах концентрацией до 1,5–2,0 М по ионам металлов ни галлий, ни алюминий не образуют полимерных форм [19, 20], и выразили процесс сорбции соответствующими уравнениями:

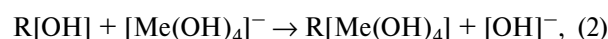
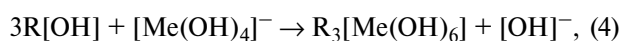
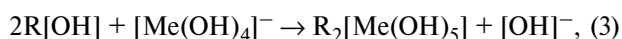


Таблица 1

Данные по сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов

| C_0 , моль/кг | C_∞ , моль/кг | Γ , моль/кг $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ | C_{NaOH} , моль/кг | $\gamma (\text{NaOH})$ | $\gamma (\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$ |
|---|----------------------|---|-----------------------------|------------------------|--|
| 0,308 | 0,274 | 0,832 | 1,284 | 0,680 | 0,605 |
| 0,262 | 0,226 | 0,781 | 1,286 | 0,680 | 0,605 |
| 0,217 | 0,187 | 0,726 | 1,280 | 0,680 | 0,605 |
| 0,199 | 0,174 | 0,705 | 1,275 | 0,680 | 0,605 |
| 0,176 | 0,148 | 0,656 | 1,278 | 0,680 | 0,606 |
| 0,127 | 0,109 | 0,562 | 1,268 | 0,680 | 0,606 |
| 0,115 | 0,098 | 0,528 | 1,267 | 0,680 | 0,606 |
| 0,092 | 0,072 | 0,437 | 1,269 | 0,680 | 0,607 |
| 0,070 | 0,056 | 0,368 | 1,264 | 0,679 | 0,607 |
| 0,047 | 0,036 | 0,258 | 1,262 | 0,679 | 0,607 |
| 0,023 | 0,017 | 0,133 | 1,256 | 0,679 | 0,608 |
| 0,012 | 0,009 | 0,069 | 1,253 | 0,679 | 0,608 |
| 0,002 | 0,002 | 0,015 | 1,250 | 0,679 | 0,609 |
| C_0 , моль/кг | C_∞ , моль/кг | Γ , моль/кг $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ | C_{NaOH} , моль/кг | $\gamma (\text{NaOH})$ | $\gamma (\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4])$ |
| 0,434 | 0,377 | 1,153 | 1,307 | 0,677 | 0,607 |
| 0,429 | 0,376 | 1,152 | 1,303 | 0,677 | 0,607 |
| 0,403 | 0,374 | 1,151 | 1,279 | 0,676 | 0,608 |
| 0,425 | 0,372 | 1,149 | 1,303 | 0,677 | 0,607 |
| 0,416 | 0,370 | 1,148 | 1,296 | 0,677 | 0,607 |
| 0,384 | 0,333 | 1,107 | 1,301 | 0,677 | 0,608 |
| 0,329 | 0,289 | 1,035 | 1,290 | 0,676 | 0,608 |
| 0,348 | 0,279 | 1,015 | 1,319 | 0,676 | 0,608 |
| 0,298 | 0,273 | 1,002 | 1,275 | 0,677 | 0,607 |
| 0,291 | 0,256 | 0,963 | 1,285 | 0,677 | 0,607 |
| 0,280 | 0,230 | 0,893 | 1,300 | 0,676 | 0,608 |
| 0,271 | 0,218 | 0,859 | 1,303 | 0,677 | 0,607 |
| 0,230 | 0,212 | 0,841 | 1,268 | 0,676 | 0,608 |
| 0,245 | 0,194 | 0,782 | 1,302 | 0,677 | 0,608 |
| 0,185 | 0,176 | 0,720 | 1,259 | 0,676 | 0,608 |
| 0,205 | 0,163 | 0,676 | 1,292 | 0,676 | 0,608 |
| 0,174 | 0,153 | 0,636 | 1,271 | 0,676 | 0,608 |
| 0,146 | 0,133 | 0,556 | 1,263 | 0,677 | 0,607 |
| 0,146 | 0,124 | 0,517 | 1,272 | 0,677 | 0,607 |
| 0,129 | 0,111 | 0,460 | 1,268 | 0,676 | 0,608 |
| Примечание. Значения среднеионных коэффициентов активности для $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ принимали равными для NaClO_4 при той же ионной силе. | | | | | |



для которых закон действующих масс имеет следующий вид:

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-} \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-} \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, (5)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^2 \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^2 \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, \quad (6)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^3 \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^3 \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, \quad (7)$$

где K — константа ионообменного равновесия; $a_{[\text{OH}]^-}$, $a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ и $\gamma_{[\text{OH}]^-}$, $\gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ — соответственно активности и коэффициенты активностей соответствующих анионов в растворе, моль/кг; $\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ — значения концентраций анионов в фазе ионита, моль/кг; $\Gamma_{[\text{OH}]^-}$ — равновесное количество свободных оснований, моль/кг.

Значения емкости анионита (Γ_∞ , моль/кг) выражали уравнениями (8)–(10) в соответствии с реакциями ионного обмена (2)–(4), а значения коэффициентов активности комплексных ионов металлов в растворе — через среднеионные коэффициенты активности:

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}, \quad (8)$$

$$\Gamma_\infty = 1/2 \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}, \quad (9)$$

$$\Gamma_\infty = 1/3 \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}. \quad (10)$$

Линеаризуя уравнения закона действующих масс при допущениях идеальности твердой фазы

Таблица 2

Значения сорбции комплексных ионов и рассчитанной емкости анионита

| $[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-}$ | Аппроксимирующее уравнение | $\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-}}$, моль/кг | Γ_∞ , экв/кг |
|---------------------------------|---|--|--------------------------|
| $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ | $y = 0,083x + 0,4203$, $R^2 = 0,99$ | | $2,38 \pm 0,12$ |
| $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ | $y = 0,288x + 0,242$, $R^2 = 0,99$ | $0,83 \pm 0,04$ | $8,26 \pm 0,42$ |
| $[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ | $y = 0,436x + 0,169$, $R^2 = 0,99$ | | $17,7 \pm 0,90$ |
| $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ | $y = 0,128x + 0,270$, $R^2 = 0,98$ | | $3,70 \pm 0,19$ |
| $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ | $y = 0,323x + 0,392$, $R^2 = 0,99$ | $1,16 \pm 0,06$ | $8,38 \pm 0,42$ |
| $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ | $y = 0,477x + 0,152$, $R^2 = 0,99$ | | $19,8 \pm 0,99$ |

(единичных коэффициентов активности) и зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от зарядов ионов и ионной силы раствора [17, 21], получили следующие выражения:

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{[\text{OH}]^- \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^2}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^2}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2\Gamma_\infty K^{1/2}} \times \frac{[\text{OH}]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2} \cdot \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2}}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{3\Gamma_\infty K^{1/3}} \times \frac{[\text{OH}]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^{2/3}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3} \cdot \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3}}. \quad (13)$$

Решая графически систему уравнений (11)–(13) зависимости концентрационных аргументов $f(c)_1$, $f(c)_2$ и $f(c)_3$:

$$f(c)_1 = \frac{[\text{OH}]^- \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^2}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^2},$$

$$f(c)_2 = \frac{[\text{OH}]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2} \cdot \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2}},$$

$$f(c)_3 = \frac{[\text{OH}]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^{2/3}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3} \cdot \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3}}$$

от величины сорбции анионных форм металлов, по полученному значению ПОЕ анионита, совпадающему с заявленным значением в сертификате и определенному в настоящей работе путем титрования смолы в NO_3 -форме раствором NaOH , устанавливали формы сорбированных гидроксокомплексов галлия и алюминия.

Линейные формы изотерм сорбции представлены на рис. 2.

Из аппроксимирующих уравнений по значению свободного члена рассчитали величины полной обменной емкости анионообменной смолы (табл. 2).

Рассчитанные значения ПОЕ анионита в случае сорбции гидроксокомплексов металлов в виде пентагидроксогаллат-ионов и пентагидроксо-

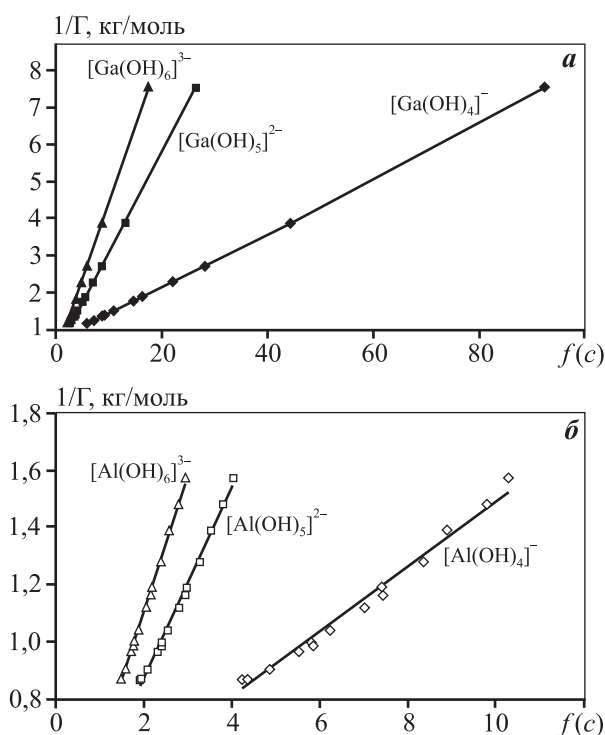


Рис. 2. Линейные формы изотерм сорбции гидроксогаллат-ионов (а) и гидроксоалюминат-ионов (б)

алюминат-ионов, составляющие соответственно $8,26 \pm 0,42$ и $8,38 \pm 0,42$ экв/кг, удовлетворительно согласуются со значениями полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам ($8,6 \pm 0,59$ экв/кг), определенной в настоящей работе, и предельной емкости сорбента, указанной в сертификате (более 6,19 экв/кг при насыпной плотности анионита $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$, где см^3 — объем набухшего анионита, г — масса сухого анионита). Соответствие рассчитанных значений предельной емкости ионообменной смолы из экспериментальных данных значениям ПОЕ по гидроксоионам и

сертифицированной емкости определяет протекающие сорбции гидроксокомплексов галлия и алюминия по реакции (3).

Величины кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса составляют: для двухзарядного комплекса галлия $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ — соответственно $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль; для пентагидроксоалюминат-иона $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ — $K = 0,14 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 3,17 \pm 0,16$ кДж/моль. Положительные значения энергии Гиббса характеризуют смещение ионообменного равновесия в сторону вытеснения гидроксо-ионами галлат- и алюминат-ионов с поверхности твердой фазы, что объясняет заниженные относительно сертификата и ПОЕ гидроксоионов величины сорбции галлат- и алюминат-ионов, равные 0,83 и 1,16 моль/кг согласно полученным изотермам (см. рис. 1).

Для подтверждения полученных значений сорбционной емкости по галлат-ионам и константы ионообменного равновесия изучена изотерма адсорбции галлат-ионов из алюминатных щелочных растворов. Экспериментальные результаты сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Линейная форма изотермы сорбции для реакции ионного обмена (3) приведена на рис. 4.

Согласно аппроксимационному уравнению $y = 0,373x + 0,1562$, $R^2 = 0,99$, значение полной емкости ионита в процессе сорбции пентагидроксогаллат-ионов из алюминатных щелочных растворов составило $8,68 \pm 0,43$ экв/кг, константа ионообменного равновесия $K = 0,25 \pm 0,01$ и значение энергии Гиббса ионного обмена $\Delta_r G_{298}^0 = 3,43 \pm 0,17$ кДж/моль, что согласуется со значениями $8,26 \pm 0,41$ экв/кг, $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль ион-

Таблица 3

Данные по сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,11 моль/кг алюминия

| $C(\text{Ga})_0$, моль/кг | $C(\text{Ga})_\infty$, моль/кг | Γ , моль/кг | C_{NaOH} , моль/кг | $\gamma(\text{NaOH})$ | $\gamma(\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$ | $C(\text{Al})_0$, моль/кг | $C(\text{Al})_\infty$, моль/кг |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|
| 0,161 | 0,125 | 0,837 | 1,27 | 0,680 | 0,606 | 0,108 | 0,108 |
| 0,125 | 0,089 | 0,766 | 1,27 | 0,680 | 0,606 | 0,106 | 0,106 |
| 0,105 | 0,076 | 0,711 | 1,27 | 0,680 | 0,606 | 0,109 | 0,109 |
| 0,083 | 0,060 | 0,605 | 1,26 | 0,680 | 0,607 | 0,105 | 0,105 |
| 0,062 | 0,045 | 0,448 | 1,26 | 0,680 | 0,607 | 0,105 | 0,105 |
| 0,041 | 0,028 | 0,311 | 1,25 | 0,680 | 0,608 | 0,107 | 0,107 |
| 0,021 | 0,014 | 0,149 | 1,25 | 0,680 | 0,608 | 0,119 | 0,092 |
| 0,011 | 0,007 | 0,084 | 1,25 | 0,680 | 0,608 | 0,119 | 0,095 |

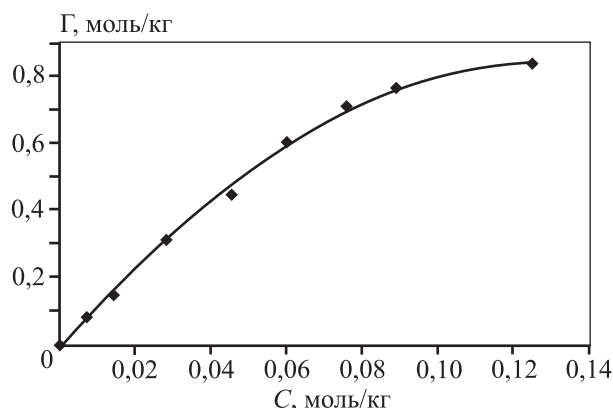


Рис. 3. Изотерма сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,11 моль/кг алюминия

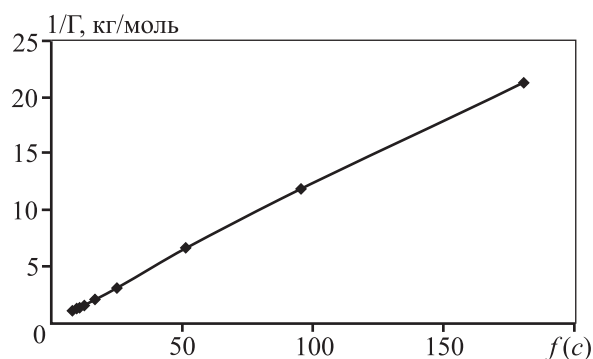


Рис. 4. Линейная форма изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов на анионите в присутствии гидроксоалюминат-ионов

ного обмена из щелочных растворов в отсутствие алюминат-ионов для двухзарядного иона $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$.

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 3) гидроксоалюминат-ион начинает сорбироваться твердой фазой ионита лишь при достижении 3–5-кратного увеличения исходной концентрации алюминат-ионов по отношению к галлат-ионам в исходном растворе.

При практически одинаковых значениях констант ионообменного равновесия для галлат- и алюминат-ионов селективность поглощения однотипных многоатомных анионов, образованных элементами одной группы Периодической системы, будет повышаться с возрастанием основности анионов, что объясняется усилением их гидратации и большим нарушением структуры воды по сравнению с анионами меньшего размера, вследствие чего их переход в фазу смолы предпочтительней.

Полученные значения энергий Гиббса ионообменного равновесия на анионите АН-31 суще-

ственно ниже энергий Гиббса ионного обмена галлат- и алюминат-ионов на слабоосновном анионите D-403: $-15,5 \pm 0,3$ и $-2,6 \pm 0,5$ кДж/моль [22], что характеризует более слабую связь комплексных ионов с матрицей анионообменной смолы АН-31. Оксигидрильные группы в β -, γ - и δ -положениях в матрице смолы D-403 оказывают больший отрицательный индуктивный эффект на третичный атом азота, имеющий неподеленную электронную пару, нежели оксигидрильная и окси-группы в β - и γ -положениях вторичного атома азота в твердой фазе анионита АН-31, что характеризует анионит АН-31 как более слабое основание. Таким образом, существует корреляция константы равновесия с основностью анионита: чем больше основность ионообменной смолы, тем выше константа равновесия. Кроме того, за счет неподеленной электронной пары атома азота возможен дополнительный ковалентный эффект химической связи гидроксокомплексов металлов.

Электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в большей степени для анионита D-403, приводит к большему изменению формы сорбирующихся ионов галлия по сравнению с анионитом АН-31. Поэтому в твердой фазе смолы D-403 ионы галлия сорбируются в виде гексагидроксогаллат-ионов, а на анионите АН-31 — в виде пентагидроксогаллат-ионов.

Рассчитанный коэффициент разделения ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ($K_{\text{т/ж}}^{\text{Ga/Al}}$) между сорбентом АН-31 и раствором при концентрациях алюминия, превышающих долю галлия в 5–10 раз, составил 1,5–2,0 по сравнению со значением 18,1 на анионите D-403, что характеризует меньшую эффективность разделения галлат- и алюминат-ионов с использованием анионита АН-31. Однако полученное значение ПОЕ галлат-ионов, равное 55–58 г/кг, позволяет использовать данную анионообменную смолу в процессе концентрирования ионов галлия из щелочных алюминатных растворов.

Заключение

Предложен метод определения формы сорбируемых ионов в поверхностном слое Штерна—Гельмгольца. Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов из щелочных растворов на слабоосновном анионите АН-31 при постоянной ионной

силе 1,25 моль/л и температуре 298 К в статических условиях, как в индивидуальном, так и в совместном присутствии, линеаризованным уравнением закона действующих масс, модифицированным для реакций ионного обмена.

Показано, что в процессе сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов происходит смена формы ионов. По соответствию рассчитанных значений ПОЕ анионита по гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионам: $8,26 \pm 0,42$ и $8,38 \pm 0,42$ экв/кг, полученных из экспериментальных данных, значениям полной статической обменной емкости смолы по гидроксоионам ($8,6 \pm 0,59$ экв/кг) и сертифицированной емкости установлены формы сорбирующихся ионов твердой фазой ионита — пентагидроксогаллаты и пентагидроксоалюминаты.

Определяющим фактором формирования формы иона в слое Штерна-Гельмгольца является электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в меньшей степени для анионита АН-31 — более слабого основания по сравнению с анионитом D-403 [18].

Рассчитанные значения кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса, составляющие для двухзарядных ионов $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ соответственно $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль, а для $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ — $K = 0,14 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 3,17 \pm 0,16$ кДж/моль, существенно выше энергий Гиббса ионного обмена галлат- и алюминат-ионов на слабоосновном анионите D-403: $-15,5 \pm 0,3$ и $-2,6 \pm 0,5$ кДж/моль, что характеризует более слабую связь комплексных ионов с матрицей анионообменной смолы АН-31 и более низкий коэффициент разделения.

Значения ПОЕ анионита АН-31 ($8,68 \pm 0,43$ экв/кг) и термодинамических величин сорбции пентагидроксогаллат-ионов из щелочных растворов в отсутствие алюминия ($K = 0,25 \pm 0,01$, $\Delta_r G_{298}^0 = 3,43 \pm 0,17$ кДж/моль) удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в процессе сорбции $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ из алюминатных щелочных растворов, в полном соответствии с независимостью константы равновесия ионного обмена от присутствия солевого фона раствора.

Работа проведена при финансовой поддержке

Министерства образования и науки

Российской Федерации (государственный контракт № 14.577.21.0127 от 20.10.2014 г.).

Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) — RFMEFI57714X0127.

Литература

1. Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshawey A.M., El-Asmy A.A. Separation and preconcentration of gallium (III), indium (III), and thallium (III) using new hydrazine-modified resin // *Anal. Sci.* 2007. Vol. 23. No. 12. P. 1403—1408. DOI: 10.2116/analsci.23.1403.
2. Trochimczuk A.W., Czerwińska S. In(III) and Ga(III) sorption by polymeric resins with substituted phenylphosphonic acid ligands // *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 63. No. 3. P. 215—220. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.03.002.
3. Benedicto A., Degueldre C., Missana T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation // *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 40. P. 43—50. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.10.015.
4. Водозадов Л.И., Молчанова Т.В., Смирнов Д.И. Сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства // *Журн. прикл. химии.* 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 218—223.
5. Long H., Zhao Z., Chai Y., Li X., Hua Z., Xiao Y., Yang Y. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium (III) in Bayer liquor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 8025—8030.
6. Jankovsky O., Simek P., Klimova K., Sedmidubsky D., Pummera M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga^{3+} ions from $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ mixtures using graphite oxide // *Carbon.* 2015. Vol. 89. P. 121—129. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.025.
7. Lin C.-F., Chang K.-S., Tsay C.-W. Adsorption mechanism of gallium (III) and indium (III) into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 188. P. 201—208. DOI: 10.1006/jcis.1996.4739.
8. Pesavento M., Soldi T., Profumo A. Batchwise separation of gallium by an anion exchange resin loaded with a sulphonated azo dye // *Talanta.* 1992. Vol. 39. No. 8. P. 943—951. DOI: 10.1016/0039-9140(92)80276-J.
9. Schilde U., Kraudelt H., Uhlemann E., Gohlke U. Polymers for the sorption of gallate // *Separ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 30. No. 10. P. 2245—2250. DOI: 10.1080/01496399508013905.
10. Bermejo-Barrera P., Martínez-Alfonso N., Bermejo-Barreira A. Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 369. P. 191—194. DOI: 10.1007/s002160000605.
11. Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Балакин В.М., Лапин В.Г. Сорбция галлия и алюминия из щелочных растворов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 1974. No. 4. С. 55—59.
12. Смирнов А.Л., Голубев Н.А., Молочников Л.С. Анализ механизма сорбции амфотерных металлов низкоосновными анионитами с помощью парамагнитного зонда // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. No. 7. С. 1290—1293.
13. Pimneva L.A., Pakholkov V.S. Sorption of M(III) with KFP-12 phosphonic cation exchanger from chloride solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. Vol. 75. No. 3. P. 389—392. DOI: 10.1023/A:1016130402158.

14. ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия.
15. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.
16. Марченко З., Бальцежжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
17. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
18. Кокотов Ю.А. Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.
19. Sipos P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solution: A review // *J. Mol. Liq.* 2009. Vol. 146. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.01.015.
20. Sopos P., Megyes T., Berkesi O. The structure of gallium in strongly alkaline, highly concentrated gallate solutions — a Raman and ^{71}Ga -NMR spectroscopic study // *J. Solution Chem.* 2008. Vol. 37. P. 1411–1418. DOI: 10.1007/s10953-008-9314-y.
21. Краткий справочник физико-химических величин. 10-е изд., перераб. и доп. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: «Иван Федоров», 2003.
22. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403 // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. No. 11. С. 1–5.
8. Pesavento M., Soldi T., Profumo A. Batchwise separation of gallium by an anion exchange resin loaded with a sulfonated azo dye. *Talanta*. 1992. Vol. 39. No. 8. P. 943–951. DOI: 10.1016/0039-9140(92)80276-J.
9. Schilde U., Kraudelt H., Uhlemann E., Gohlke U. Polymers for the sorption of gallate. *Separ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 30. No. 10. P. 2245–2250. DOI: 10.1080/01496399508013905.
10. Bermejo-Barrera P., Martinez-Alfonso N., Bermejo-Barrera A. Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 369. P. 191–194. DOI: 10.1007/s002160000605.
11. Kazantsev E.I., Smirnov A.L., Belakin V.M., Lapin V.G. Sorbtsiya galliya i alyuminiya iz shchelochnykh rastvorov [Sorption of gallium and aluminum from alkaline solutions]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1974. No. 4. P. 55–59.
12. Smirnov A.L., Golubev N.A., Molochnikov L.S. Analiz mekhanizma sorbtsii amfoternykh metallov nizkoosnovnyimi anionitami s pomoshch'yu paramagnitnogo zonda [Analysis of sorption mechanism amphoteric metal polybasic anion exchanger using a paramagnetic probe]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1999. Vol. 73. No. 7. P. 1290–1293.
13. Pimneva L.A., Pakholkov V.S. Sorption of M(III) with KFP-12 phosphonic cation exchanger from chloride solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. Vol. 75. No. 3. P. 389–392. DOI: 10.1023/A:1016130402158.
14. GOST 20301-74. Smoly ionoobmennyye. Anionity. Tekhnicheskie usloviya [Ion-exchange resins. Anion. Specifications].
15. GOST 10896-78. Ionity. Podgotovka k ispytaniyu [Ion exchangers. Preparation for the test].
16. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007.
17. Mironov I.V. Vliyanie sredy i kompleksoobrazovanie v rastvorakh elektrolitov [Influence of medium and complex in electrolyte solutions]. Novosibirsk: INH SO RAN, 2003.
18. Kokotov Yu.A. Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1970.
19. Sipos P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solution: A review. *J. Mol. Liq.* 2009. Vol. 146. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.01.015.
20. Sopos P., Megyes T., Berkesi O. The structure of gallium in strongly alkaline, highly concentrated gallate solutions — a Raman and ^{71}Ga -NMR spectroscopic study. *J. Solution Chem.* 2008. Vol. 37. P. 1411–1418. DOI: 10.1007/s10953-008-9314-y.
21. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference physico-chemical quantities]. Ed. A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva. Saint Petersburg: «Ivan Fedorov», 2003.
22. Chistyakov A.A., Chirkst D.E., Cheremisina O.V. Sorbtsiya alyuminata iz shchelochnykh rastvorov na anionite D-403 [Sorption aluminate of alkaline solutions on anion exchanger D-403]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2011. Vol. 85. No. 11. С. 1–5.

References

1. Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshaway A.M., El-Asmy A.A. Separation and preconcentration of gallium (III), indium (III), and thallium (III) using new hydrazine-modified resin. *Anal. Sci.* 2007. Vol. 23. No. 12. P. 1403–1408. DOI: 10.2116/analsci.23.1403.
2. Trochimczuk A.W., Czerwińska S. In(III) and Ga(III) sorption by polymeric resins with substituted phenylphosphonic acid ligands. *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 63. No. 3. P. 215–220. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.03.002.
3. Benedicto A., Degueldre C., Missana T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation. *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 40. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.10.015.
4. Vodolazov L.I., Molchanova T.V., Smirnov D.I. Sorbtsionnoe izvlechenie galliya iz shchelochnykh rastvorov gli-nozemnogo proizvodstva [Sorption extraction of gallium from alkaline solutions of alumina production]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1995. Vol. 68. Iss. 2. P. 218–223.
5. Long H., Zhao Z., Chai Y., Li X., Hua Z., Xiao Y., Yang Y. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium (III) in Bayer liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 8025–8030.
6. Jankovsky O., Simek P., Klimova K., Sedmidubsky D., Pumera M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga^{3+} ions from $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ mixtures using graphite oxide. *Carbon*. 2015. Vol. 89. P. 121–129. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.025.
7. Lin C.-F., Chang K.-S., Tsay C.-W. Adsorption mechanism of gallium (III) and indium (III) into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 188. P. 201–208. DOI: 10.1006/jcis.1996.4739.